



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 20 606 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/13**

B2  
DE 101 20 606 A 1

⑳ Aktenzeichen: 101 20 606.2  
㉔ Anmeldetag: 26. 4. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 7. 3. 2002

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

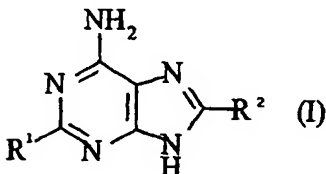
㉑ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE ..

㉒ Erfinder:  
Höffkes, Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE;  
Oberkobusch, Doris, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;  
Erkens, Udo, Dr., 41468 Neuss, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Adenin als Kuppler

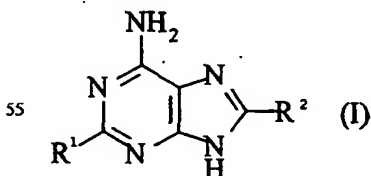
⑤7 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfärbemittel zum Färben von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens eine Entwicklerkomponente und mindestens ein Adeninderivat der Formel (I)



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Cycloalkyl, insbesondere C<sub>5</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl, Alkylenaminoalkyl, Halogen oder Trimethylsilyloxy stehen; und/oder eines der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen enthält; mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen ist.

DE 101 20 606 A 1

- [0001] Diese Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel zum Färben von keratinischen Fasern, die als Kupplerkomponente Adeninderivate enthalten, sowie deren Verwendung.
- 5 [0002] Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.
- 10 [0003] Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.
- [0004] Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2',5'-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2',5'-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5,4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-amino-phenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin und 1,3-N,N'-Bis(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-diamino-propan-2-ol.
- 15 [0005] Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcin-derivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.
- 20 [0006] Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte sollen insbesondere folgende Voraussetzungen erfüllen:
- Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden.
  - Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen
  - 30 - Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme, Reibung und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. Dauerwellenflüssigkeiten.
  - Sie sollen - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben.
  - Sie sollen vor allem in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.
  - 35 - Weiterhin soll die erzielte Färbung durch Blondierung leicht wieder aus dem Haar entfernt werden können, falls sie doch nicht den individuellen Wünschen der einzelnen Person entspricht und rückgängig gemacht werden soll.
- [0007] Allein mit einer Entwicklerkomponente oder einer speziellen Kuppler/Entwicklerkombination gelingt es in der Regel nicht, eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher üblicherweise
- 40 Kombinationen verschiedener Entwickler- und/oder Kupplerkomponenten eingesetzt. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Farbstoffkomponenten.
- [0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Kupplerkomponenten zu entwickeln, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte gestellten Anforderungen erfüllen und Färbungen in einem breiten Farbspektrum mit guten Echtheitseigenschaften ermöglichen.
- 45 [0009] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Haarfärbemittel, die mindestens eine Entwicklerkomponente sowie mindestens ein Adeninderivat der Formel (I) als Kupplerkomponente enthalten, die gestellten Aufgaben in hervorragender Weise lösen.
- [0010] Daher betrifft die vorliegende Erfindung Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, die in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens eine Entwicklerkomponente und
- 50 mindestens ein Adeninderivat der Formel (I)



- worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Cycloalkyl, insbesondere C<sub>5</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl, Alkylaminoalkyl, Halogen oder Trimethylsilyloxy stehen; und/oder eines der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen enthalten; mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen ist.
- 60 [0011] Unter Keratinfasern sind dabei erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn, Haare und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.
- 65 [0012] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfärbemittel in einem wäßrigen Träger oder in Pulverform.

[0013] Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und/oder Butyl. Ethyl und/oder Methyl sind bevorzugte Alkylgruppen. Eine erfindungsgemäß bevorzugte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist beispielsweise eine Methoxy- und/oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- und/oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Besonders bevorzugte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppen sind beispielsweise 1,2-Dihydroxyethyl-, 1,2-Dihydroxypropyl-, 1,3-Dihydroxypropyl-, 2,3-Dihydroxypropyl-, 1,2-Dihydroxybutyl-, 1,3-Dihydroxybutyl-, 1,4-Dihydroxybutyl-, 2,3-Dihydroxybutyl-, 2,4-Dihydroxybutyl- und/oder 3,4-Dihydroxybutylgruppen. Besonders geeignete C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppen stellen die Vinyl-, die Allyl-, 1-Propenyl-, 1-Butenyl-, 2-Butenyl-, 3-Butenyl- und/oder die 2-Methylpropenylgruppe dar. Hinsichtlich der C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Cycloalkylgruppen ist die Cyclopentylgruppe ein besonders bevorzugter Substituent. Beispiele für ein Halogenatom sind erfindungsgemäß ein F-, ein Cl-, ein Br- und/oder ein I-Atom; ein Cl-Atom ist ganz besonders bevorzugt.

[0014] Weiterhin sind Verbindungen bevorzugt, bei denen jeweils einer der Substituenten R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> für Wasserstoff steht.

[0015] Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Wasserstoff stehen.

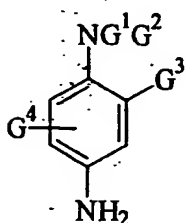
[0016] Mit den erfindungsgemäßen Kupplerkomponenten können zumeist Färbungen im Blond-Braunbereich erzeugt werden, die sich insbesondere durch ihre erhöhte Wasch- und Lichtechtheit auszeichnen. Somit stellen diese Kupplerkomponenten eine wertvolle Bereicherung der Oxidationsfarbstoffvorprodukte dar.

[0017] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kuppler kann mit Hilfe üblicher Syntheseverfahren erfolgen.

[0018] Alle Aussagen dieser Schrift und demgemäß der beanspruchte Schutzbereich beziehen sich sowohl auf die in freier Form vorliegenden Adeninderivate gemäß Formel (I) als auch auf deren wasserlösliche, physiologisch verträgliche Salze. Beispiele für solche Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate.

[0019] Die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel enthalten prinzipiell mindestens eine Kupplerkomponente gemäß Formel (I) sowie mindestens eine Entwicklerkomponente.

[0020] Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



(E1)

wobei

- G<sup>1</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylradikal, ein (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylradikal, ein 4'-Aminophenylradikal und/oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, das mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G<sup>2</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylradikal, ein (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylradikal und/oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, das mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G<sub>3</sub> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Jod- oder Fluoratom, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkoxyradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Mesylaminoalkoxyradikal und/oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carbamoylaminoalkoxyradikal;
- G<sup>4</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom und/oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal oder
- wenn G<sup>3</sup> und G<sup>4</sup> in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω-Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise einen Ethylendioxygruppe bilden.

[0021] Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikale sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und/oder Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylradikale. Erfindungsgemäß bevorzugte C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxyradikale sind beispielsweise eine Methoxy- und/oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- und/oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- und/oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (II) sind insbesondere die Aminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monoalkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dialkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trialkylammoniumgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und/oder Ammonium.

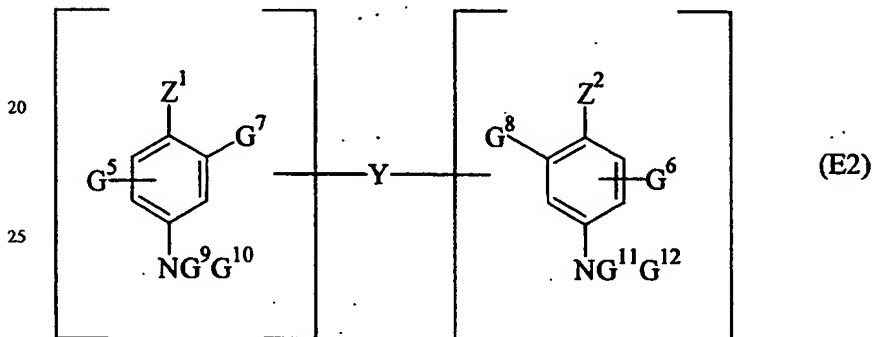
[0022] Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-bis-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendia-

min, 4-N,N-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl, $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ , $\gamma$ -Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin und/oder 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

[0023] Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin, N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und/oder ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0024] Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

[0025] Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Farbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

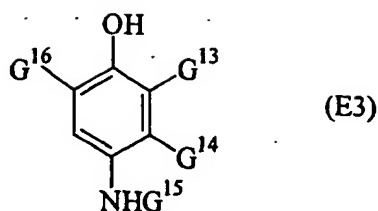
- $Z^1$  und  $Z^2$  stehen unabhängig voneinander für ein Hydroxyl- oder  $NH_2$ -Radikal, das gegebenenfalls durch ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, durch ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylradikal und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder das gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist;
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare und/oder verzweigte Alkylkette und/oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch ein oder mehrere Hydroxyl- oder  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxyradikale substituiert sein kann, und/oder eine direkte Bindung;
- $G^5$  und  $G^6$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff oder Halogenatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal und/oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y;
- $G^7$ ,  $G^8$ ,  $G^9$ ,  $G^{10}$ ,  $G^{11}$  und  $G^{12}$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y und/oder ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, mit den Maßgaben, daß
- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

[0026] Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

[0027] Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-bis-(4'-Aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-(4-Methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-(Ethyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und/oder ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0028] Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und/oder 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und/oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

[0029] Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat und/oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei:

- G<sup>13</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylradikal, ein Hydroxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylaminoradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-aminoalkylradikal und/oder ein (Di- C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylamino)-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylradikal;
- G<sup>14</sup> steht für ein Wasserstoff oder Halogenatom, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylradikal, ein (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylradikal und/oder ein C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Cyanoalkylradikal;
- G<sup>15</sup> steht für Wasserstoff, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylradikal, ein Phenylradikal und/oder ein Benzylradikal; und/oder
- G<sup>16</sup> steht für Wasserstoff und/oder ein Halogenatom.

[0030] Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

[0031] Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-Aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(βhydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0032] Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol und/oder ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0033] Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol und/oder 2-Amino-4-chlorphenol und/oder ihre physiologisch verträglichen Salze.

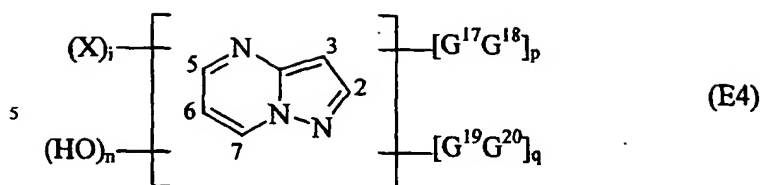
[0034] Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und/oder ihren physiologisch verträglichen Salzen.

[0035] Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diaminopyridin, 2-(4-Methoxyphenyl)amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-(β-Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxy-pyridin, 3,4-Diamino-pyridin und/oder ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0036] Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 23 59 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 und/oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triaminopyrimidin und/oder ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0037] Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 38 43 892, DE 41 33 957 und/oder Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β-hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β-hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol, 3,5-Diamino-4(β-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 und/oder ihre physiologisch verträglichen Salze.

[0038] Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (F4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:

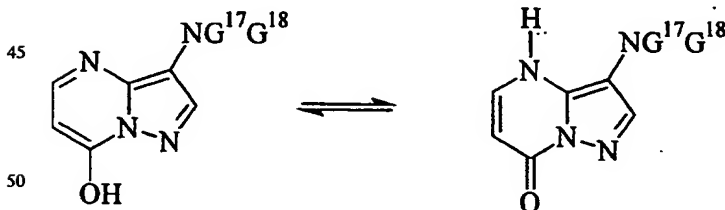


wobei:

- 10
- $\text{G}^{17}$ ,  $\text{G}^{18}$ ,  $\text{G}^{19}$  und  $\text{G}^{20}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, ein Aryl-Radikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylradikal, ein  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Polyhydroxyalkylradikal ein ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-Alkoxy- ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-alkylradikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Aminoalkylradikal, das gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder Sulfonyl-Radikal geschützt sein kann, ein ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-Alkylamino- ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-alkylradikal, ein Di-[( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-alkyl]-( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-aminoalkylradikal, wobei die Dialkyl-Radikale gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Hydroxyalkyl- und/oder ein Di-( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-[Hydroxyalkyl]-( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-aminoalkylradikal;
  - die X-Radikale stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, ein Aryl-Radikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylradikal, ein  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Aminoalkylradikal, ein ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-Alkylamino- ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-alkylradikal, ein Di-[( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-alkyl]- ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ )-aminoalkylradikal, wobei die Dialkyl-Radikale gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Hydroxyalkyl- und/oder ein Di-( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -hydroxyalkyl)-aminoalkylradikal, ein Aminoradikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl- oder Di-( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -hydroxyalkyl)-aminoradikal, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe und/oder eine Sulfonsäuregruppe;
  - i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
  - p hat den Wert 0 oder 1,
  - q hat den Wert 0 oder 1,
  - n hat den Wert 0 oder 1,
- 30 mit der Maßgabe, daß
- die Summe aus p + q ungleich 0 ist;
  - wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen  $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$  und  $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$  belegen die Positionen (2, 3); (5, 6); (6, 7); (3, 5) oder (3, 7);
  - wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen  $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$  (oder  $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$ ) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2, 3); (5, 6); (6, 7); (3, 5) oder (3, 7).

[0039] Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

- 40 [0040] Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



[0041] Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- 55
- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
  - 2,5-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
  - Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
  - 2,7-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
  - 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
  - 60
  - 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
  - 2-(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
  - 2-(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
  - 2-[(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
  - 2-[(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
  - 65
  - 5,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
  - 2,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
  - 2,5, N7, N7-Tetramethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomerisches Gleichgewicht vorhanden ist.

[0042] Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (B4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

[0043] Zur Nuancierung können die erfindungsgemäßen Färbemittel neben den erfindungsgemäßen Adeninderivaten weitere Kupplerkomponenten enthalten. Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind:

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol, Pyrimidinderivate wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, sowie
- Methylenedioxybenzolderivate wie beispielsweise 3,4-Methylenedioxyphenol, 1-Hydroxy-3,4-methylenedioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylenedioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylenedioxybenzol.

[0044] Erfindungsgemäß bevorzugte weitere Kupplerkomponenten sind ferner 3-Dimethylaminophenol, 2,4-Dihydroxyanilin, 8-Amino-6-methoxy-chinolin, 2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfonsäure, 3-Amino-1-phenyl-5-pyrazolon, 3,5-Diaminobenzamid, 3-Methylsulfonylamino-2-methylanilin, 5,6-Dihydroxybenzimidazol, 2,2'-Dihydroxybenzylamin, 3,5,3',5'-Tetraamino-2,2'-dimehoxy-diphenyl, 3,5-Diamino-p-chlorbenzotrifluorid, 4-Methyl-3-aminophenol, 2,4-Diamino-3-chlorphenol, 1-Amino-3-di-(2-hydroxyethylamino)-4-ethoxybenzol, 2,4-Dimethylresorcin, Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-methan, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethyl)-pyridin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 8-Hydroxychinolin, 4-Hydroxy-3-methoxy-benzylamin, 4-Ethylresorcin, 2-Methylthio-5-aminophenol, 5-[(3'-Hydroxypropyl)amino]-2-methylphenol, 2,6-Dimethoxy-3-aminophenol und 2,6-Diamino-3-methylthiotoluol.

[0045] Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten im Sinne der Erfindung sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, m-Aminophenol, o-Aminophenol und 2-Chlorresorcin.

[0046] Diese Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

[0047] Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, z. B. 1 und/oder 2 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, z. B. 1 und/oder 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

[0048] Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der äquimolare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuss einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 3, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2, enthalten sein können.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, HC Orange 1, Disperse Orange 3,

HC Red 1, HC Red 3, HC Red 13, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Basic Violet 2, Basic Violet 14, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 52, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor® vertrieben werden, sind besonders bevorzugte direktziehende Farbstoffe.

[0050] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzer Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

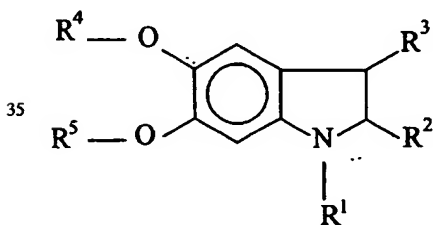
[0051] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, z. B. 1 und/oder 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

[0052] Weitere in den erfindungsgemäßen Färbemitteln enthaltene Farbstoffkomponenten leiten sich ab von einem Vorläufer des Melanins, ausgewählt aus den Derivaten des Indols und Indolins, sowie deren physiologisch verträglichen Salzen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter "Vorläufer des Melanins" solche Derivate des Indols und des Indolins verstanden, die im Rahmen eines oxidativen Prozesses in der Lage sind, Melaninfarbstoffe oder entsprechende Melaninfarbstoff-Derivate auszubilden.

[0053] Erfindungsgemäß bevorzugt sind im Rahmen dieser Ausführungsform Indole und Indoline, die wenigstens eine Hydroxy- und/oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Indole und Indoline mit zwei dieser Gruppen, insbesondere zwei Hydroxygruppen, von denen eine oder beide verethert oder verestert sein können, sind besonders bevorzugt.

[0054] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Derivate des Indolins, wie das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 5-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 5-Aminoindolin, 6-Aminoindolin und/oder 4-Aminoindolin.

[0055] Ganz besonders bevorzugt sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IIa),



(IIa)

in der unabhängig voneinander

R<sup>1</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe; R<sup>2</sup> steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann;

R<sup>3</sup> steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe;

R<sup>4</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R<sup>6</sup>, in der R<sup>6</sup> steht für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, und/oder

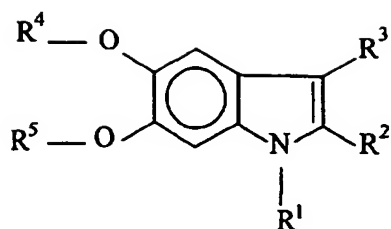
R<sup>5</sup> steht für eine der unter R<sup>4</sup> genannten Gruppen.

[0056] Erfindungsgemäß bevorzugte Vertreter sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin. Der Grundkörper, das 5,6-Dihydroxyindolin, ist ganz besonders bevorzugt.

[0057] Erfindungsgemäß bevorzugte Indole, von denen sich die Gruppe X ableitet, sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 5-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 5-Aminoindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

[0058] Besonders bevorzugt sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IIb),





(IIb)

in der unabhängig voneinander

R<sup>1</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylgruppe, R<sup>2</sup> steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

R<sup>3</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, in der R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,

R<sup>4</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R<sup>6</sup>, in der R<sup>6</sup> steht für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, und

R<sup>5</sup> steht für eine der unter R<sup>4</sup> genannten Gruppen.

[0059] Erfindungsgemäß bevorzugte Vertreter sind das 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol. Der Grundkörper, das 5,6-Dihydroxyindol, ist ganz besonders bevorzugt.

[0060] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten diese Vorläufer des Melanins bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, z. B. 1 und/oder 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

[0061] Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte, Entwickler, Kuppler, Indole/Indoline oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeargebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

[0062] Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe), sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch. Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflege-mittel e. V., Mannheim, Bezug genommen.

[0063] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel können die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet werden. Solche Träger sind zum Zwecke der Haarfärbung z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

[0064] Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

[0065] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten Tenside in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%.

[0066] Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich-machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und/oder verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,

- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- 5 - Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- 10 - Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

[0067] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten anionische Tenside in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%.

[0068] Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^{(-)}$ - oder  $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

[0069] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten zwitterionische Tenside in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

[0070] Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_{8-18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-COOH$ - oder  $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminooessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das  $C_{12-18}$ -Acylsarcosin.

[0071] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten ampholytische Tenside in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

[0072] Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12-22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $C_{8-22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, deren ethoxylierte Analoga und/oder deren Ester, z. B. mit Weinsäure und/oder Zitronensäure,
- 45 - Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

[0073] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten nichtionische Tenside in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%.

[0074] Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

[0075] Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

[0076] Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropylmethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus. Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanox® vertriebenen Methyl-hydroxyalkyldialkoxylalkylammoniummethosulfate sowie die unter dem Warenzeichen Dehyquart® vertriebenen Produkte wie Dehyquart® AU-46.

[0077] Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

[0078] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten kationische Tenside in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

[0079] Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

[0080] Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Äthylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Hingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

[0081] Erfindungsgemäß kann die Verwendung anionischer Tenside in Kombination mit zwitterionischen Tensiden besonders bevorzugt sein.

[0082] Ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Mittel, die zusätzlich ein kationisches Polymer enthalten.

[0083] Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als "permanent kationisch" werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

[0084] Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-aminomodifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen
- .. Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

[0085] Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), Polyquaternium-32, Polyquaternium-35 und Polyquaternium-37 (Handelsprodukte z. B. Salcare® SC 92 und Salcare®SC 95) bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

[0086] Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate, polymere Dimethyldiallylammoniumsalze, Polyquaternium-27 und deren Copolymere sowie Polymere vom Typ Polyquaternium-2. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polyme JR 400, und Polymere vom Typ Polyquaternium-2, insbesondere das Handelsprodukt Mirapol®A-15 sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

[0087] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten kationische Polymere in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%.

[0088] In vielen Fällen können als Alternative zu den kationischen Polymeren auch Ampho-Polymere eingesetzt werden. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d. h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls

bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäure (z. B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäure (z. B. Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbar sind Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat®2001 N im Handel erhältlich sind, sowie das Handelsprodukt Merquat®280. Besonders bevorzugte Polymere sind beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und/oder Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

[0089] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten Amphopolymere in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%.

[0090] Ebenfalls bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein nichtionogenes oder anionisches Polymer mit verdickenden Eigenschaften. Bevorzugt sind dabei, gegebenenfalls vernetzte, Polyacrylsäuren, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, und Xanthan-Gum.

[0091] Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten nichtionogene und/oder anionische Polymere in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%.

[0092] Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobomylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydroholloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

[0093] Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, eingesetzt.

[0094] Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt wären Oxidasen wie Tyrosinase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin können die Enzyme zur Verstärkung der Wirkung geringer Mengen vorhandener Oxidationsmittel dienen. Ein Beispiel für ein derartiges enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

[0095] Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbeprepa-

rat sollte einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 13, bevorzugt in einem Bereich von 8 bis 12, am meisten bevorzugt in einem Bereich von 9 bis 11 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

[0096] Ein zweiter Gegenstand dieser Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten Mittel zum Färben keratinischer Fasern.

[0097] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

#### Ausführungsbeispiele

[0098] Die Mengenangaben in den Beispielen verstehen sich in Gramm, sofern keine anderen Angaben gemacht werden.

#### Herstellung der Färbecreme

Hydrenol® D <sup>1</sup>	8,5
Lorol® techn. <sup>2</sup>	2,0
Eumulgin B2 <sup>3</sup>	0,75
Texapon® NSO <sup>4</sup>	20,0
Dehyton® K <sup>5</sup>	12,5
Natriumsulfit	0,5
Ammoniumsulfat	0,5
Adenin	6 mmol
Entwickler (s. Tabelle 1)	6 mmol
Ammoniak (25%ige Lösung)	ad pH = 10,0
Propylenglykol	2,0
Wasser	ad 100,0

<sup>1</sup> C<sub>16-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetyl alcohol) (Cognis)

<sup>2</sup> C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (Cognis)

<sup>3</sup> Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (Cognis)

<sup>4</sup> Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (Cognis)

<sup>5</sup> N,N-Dimethyl-N-(C<sub>8-18</sub>-kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30% Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (Cognis)

[0099] Die Substanzen Hydrenol® D, Lorol® und Eumulgin B2 wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit dem 80°C heißen Wasser, enthaltend Texapon® NSO und Dehyton® K, vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter schwachem Rühren abgekühlt. Das Adenin wurde im Überschuß in Propylenglykol und Wasser bei ca. 70°C gelöst. Zu dieser Lösung wurden Natriumsulfit und Ammoniumsulfat gegeben. Die Entwicklerkomponenten wurden separat in Wasser gelöst. Die beiden Farbstofflösungen wurden nacheinander in die Färbecreme eingearbeitet. Anschließend wurde der pH-Wert mit Ammoniak auf pH = 10 eingestellt und die Zubereitung mit Wasser auf 100 g aufgefüllt. Es wurde bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergerührt.

#### Färbung der keratinischen Fasern

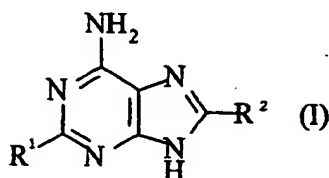
[0100] Die so erhaltene Färbecreme wurde im Verhältnis 1 : 1 mit einer 3%-igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung vermischt und auf 5 cm lange Strähnen standardisierten, naturweißen, nicht besonders vorbehandelten Menschenhaar (Kerling) aufgetragen. Nach 30 min Einwirkzeit bei 32°C wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

[0101] Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle I zu entnehmen.

5	Kuppler	Entwickler	Nuance der gefärbten Strähne
	Adenin	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-sulfat	Lichtgoldblond
10	Adenin	4-Amino-3-methylphenol	Lichtbeigeblond
	Adenin	Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-methan-dihydrochlorid	Beigeblond
15	Adenin	4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol-dihydrochlorid	Beigeblond
20	Adenin	4-Amino-2-chlorphenol	Beigegoldblond
	Adenin	p-Phenylendiamin-dihydrochlorid	rötliches Hellbraun
25	Adenin	p-Toluyldiamin-sulfat	goldenes Mittelblond
	Adenin	4,4'-Diaminodiphenylamin-sulfat	Mittelbraun
30	Adenin	1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-diazacycloheptan-tetrahydrochlorid	Helloliv
35	Adenin	N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat	Helloliv
40	Adenin	1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan-tetrahydrochlorid	aschiges Mittelbraun
45	Adenin	2-Amino-5-methylphenol	Zitronengelb

## Patentansprüche

1. Oxidationsfärbemittel zum Färben von keratinischen Fasern, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens eine Entwicklerkomponente und mindestens ein Adeninderivat der Formel (I)



65

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Cycloalkyl, insbesondere C<sub>5</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkyl, Alkylena-aminoalkyl, Halogen oder Trimethylsilyloxy stehen und/oder eines der physiologisch verträglichen Salze dieser Verbindungen enthält; mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> der Verbindung der Formel (I)

für Wasserstoff steht.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste  $R^1$  und  $R^2$  der Verbindung der Formel (I) für Wasserstoff stehen.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 2-Amino-5-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol, 2-Aminomethyl-4-amino-phenol, 2-Diethylaminomethyl-4-amino-phenol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(2'-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, o-Aminophenol, 1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und/oder ihre physiologisch verträglichen Salzen.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine weitere Kupplerkomponente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, m-Aminophenol, o-Aminophenol und/oder 2-Chlorresorcin.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, z. B. 1 und/oder 2 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, z. B. 1 und/oder 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten sind.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin mindestens ein Derivat des Indols und/oder Indolins als Vorläufer des Melanins enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin mindestens ein Tensid enthält, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend anionische, zwitterionische, ampholytische, kationische und/oder nichtionische Tenside.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin mindestens ein Polymer enthält, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend kationische, anionische, nichtionogene und/oder Ampho-Polymere.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Wirk-, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält.

12. Verwendung von Mitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Färben keratinischer Fasern, vorzugsweise von Haaren.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**